

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 4月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-121135
[ST. 10/C]: [JP2004-121135]

出 願 人
Applicant(s): 電気化学工業株式会社

REC'D 22 JUL 2004

WIPO

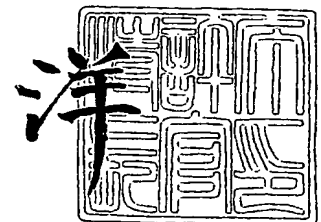
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



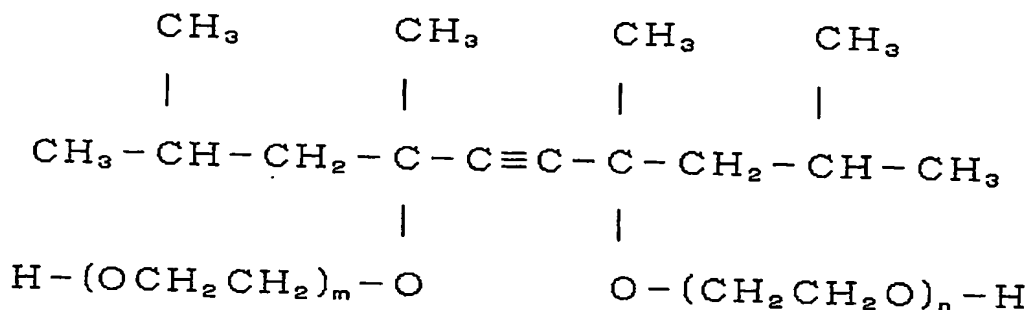
【書類名】 特許願
【整理番号】 A106890
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 36/18
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県西頸城郡青海町青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社
 青海工場内
 【氏名】 大勢 元博
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県西頸城郡青海町青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社
 青海工場内
 【氏名】 渡邊 浩佑
【特許出願人】
 【識別番号】 000003296
 【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社
 【代表者】 晝間 敏男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 028565
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

クロロブレン単独または、クロロブレン及びクロロブレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールと一般式（化 1）で表されるノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することを特徴とするポリクロロブレンラテックス組成物の製造方法。

【化 1】



【請求項 2】

請求項 1 に記載した製造方法によって得られたポリクロロブレンラテックス組成物。

【請求項 3】

クロロブレンと共重合可能な単量体が、エチレン性不飽和カルボン酸であることを特徴とする請求項 2 に記載のポリクロロブレンラテックス組成物。

【請求項 4】

ポリビニルアルコールが、ケン化度 60～98 モル%のものであることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載したポリクロロブレンラテックス組成物。

【請求項 5】

請求項 2～請求項 4 のいずれか一項に記載したポリクロロブレンラテックス組成物を含有する水系接着剤組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリクロロブレンラテックス組成物、およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、低粘度なノニオン系のポリクロロブレンラテックスに関するものである。該ポリクロロブレンラテックスはノニオン型でありながら低粘度であるために、スプレー塗布用にも供することができる、高固形分化が図り易い等のメリットがあり水系接着剤の原料として好適に用い得る。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリクロロブレンラテックスとしては、ロジン酸を乳化剤として用いたアニオン型ラテックスが良く知られている。しかしながら、ロジン酸を用いたアニオン型ラテックスを水系接着剤の原料として用いた場合、化学的、機械的安定性に難点があった。この点を改良する手段として、特殊スルホン酸塩を乳化剤として用いたアニオン型ラテックスが知られているが、ラテックスが酸性であるためにpHの低下が大きい点や、金属の腐食に対する懸念等の問題点が残されていた（例えば、非特許文献1参照。）。

【0003】

これら残された問題点を解決するために、ポリビニルアルコール（以下、PVAと称す。）を乳化／分散剤として用いたノニオン型ポリクロロブレンラテックスが提案されている。しかしながら、これらのラテックスの場合、ラテックス自身の粘度が高くなるため、塗工方法に制限がある、濃縮による高固形分化が困難である等の問題点があった（特許文献1及び2参照。）。

【非特許文献1】接着の技術Vol. 21, No. 4 (2002) 通巻65号（第17頁；2. 2. 2. 2項）

【特許文献1】特開2000-303043号公報（第2頁；請求項1～2、第3～5頁；実施例1～6）

【特許文献2】特開2002-53703号公報（第2頁；請求項1～2、第4～7頁；実施例1～6）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、かかる現状に鑑み、化学的、機械的安定性に優れ、pHが中性付近で安定し、かつ低粘度であるノニオン型のポリクロロブレンラテックス組成物の製造方法及びこの製造方法によって得られるポリクロロブレンラテックス組成物を提供するものである。

【0005】

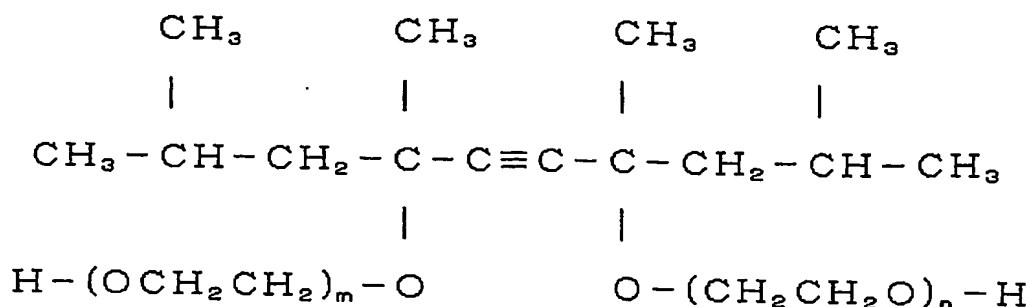
また、低粘度化の副次効果として、高固形分化されたノニオン型ポリクロロブレンラテックス組成物を与えるものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、クロロブレン単独または、クロロブレン及びクロロブレンと共重合可能な単量体を、PVAと一般式（化2）で表されるノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することにより、化学的、機械的安定性に優れ、pHの低下も少なく、かつ低粘度のノニオン型ポリクロロブレンラテックス組成物が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【化2】



【0007】

すなわち本発明は、クロロプレン単独または、クロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体を、PVAと特定のノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することを特徴とするポリクロロプレンラテックス組成物の製造方法及びこの製造方法によって得られるポリクロロプレンラテックス組成物である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によって得られたポリクロロプレンラテックスは、これまでのPVAだけを用いて乳化重合したノニオン型ポリクロロプレンラテックスに較べ低粘度である。そのため、塗工方法の制限も無く、また高固形分化も可能である。したがって、水系接着剤の原料として非常に好適に用いることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明を詳細に説明する。本発明のクロロプレンは、2-クロロ-1, 3-ブタジエンのことであり、アセチレンやブタジエンを経由して得られるものである。

本発明のクロロプレンと共重合可能な単量体は、例えば、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸又はそのエステル類、メタクリル酸又はそのエステル類等が挙げられ、必要に応じて2種類以上用いることもできる。

特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸に代表される不飽和カルボン酸を共重合させることが、接着力及び乳化重合中の乳化安定性が向上するため好ましく、特に、メタクリル酸を共重合させることが、クロロプレンとの共重合性の観点から好ましい。

【0010】

クロロプレンと共重合可能な単量体の使用量は特に限定されるものではないが、ポリクロロプレンの特性保持の観点から、クロロプレン100質量部あたり50重量部以下が好ましい。

特に不飽和カルボン酸を共重合させる場合は、クロロプレン100質量部あたり10質量部以下が好ましく、より好ましくは0.2～5質量部であり、更に好ましくは0.5～3.5質量部、特に好ましくは0.7～2.0質量部である。不飽和カルボン酸の添加量が少な過ぎると接着力への寄与が充分ではなく、逆に多すぎた場合は乳化状態が不安定になることがある。

【0011】

本発明におけるPVAは特に制限されるものではないが、ケン化度が60～98モル%の範囲のものが好ましく、より好ましくはケン化度が5～95モル%のものであり、更に好ましくはケン化度が75～90モル%のものである。

PVAの重合度は、重合度200～3000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは重合度200～700である。

PVAがこの範囲であれば、重合操作が安定に行え、得られたラテックスの安定性が優れ、高濃度で安定なラテックスを得ることができる。

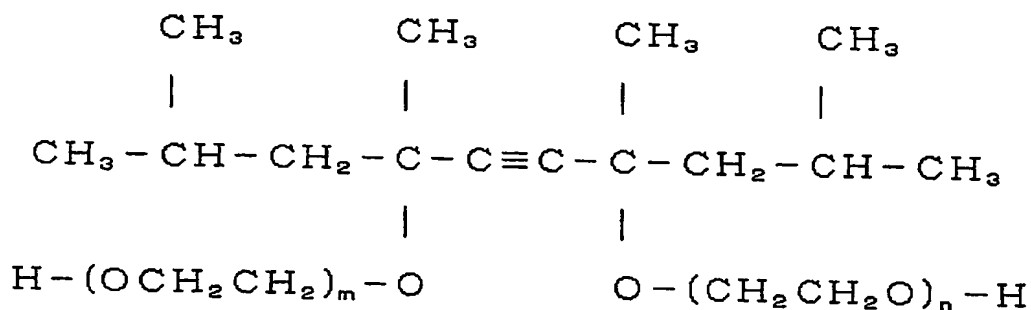
また、必要に応じて他の単量体を共重合したPVAも使用することができる。共重合型の例としてはアクリルアミドとの共重合体等が例示される。

【0012】

本発明のノニオン型乳化剤は、一般式(化3)で表されるものである。この乳化剤は、一般的には2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールに、エチレンオキシドを付加することで合成される。したがって、一般式(化3)中のm及びnの値は、エチレンオキシドの付加比率を変えることで変更できる。実際にはm及びnの値はある分布を持った値として制御されているため、エチレンオキシドの付加量(m+n)は一般に平均値として表される。

製造コストを考えなければ、m及びnの値を正確に制御することも可能であり、そのものも本発明に用い得る。

【化3】



【0013】

このノニオン型乳化剤のエチレン付加量は、特に限定されるものではないが、乳化重合時の安定性を考慮すると40以上が好ましく、より好ましくは60以上である。

【0014】

本発明のPVA及びノニオン型乳化剤の添加量は、特に限定されるものではないが、クロロプレン単独または、クロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体の総量100質量部に対し、合計で1~10質量部が好ましく、より好ましくは2~6質量部である。更に好ましくは3.0~5.0質量部である。PVA及びノニオン型乳化剤の添加量が1質量部未満の場合には、乳化力が充分でなく、重合反応中に凝集物の発生が頻発し易い。また10質量部を越えると重合反応中の増粘や、異常発熱など製造を困難としたり、接着物性を大きく損なう場合がある。

【0015】

また、PVAとノニオン型乳化剤の添加比率は、特に限定されるものではないが、質量比でPVA/ノニオン型乳化剤=75/25~5/95範囲が好ましく、より好ましくは50/50~10/90の範囲である。

【0016】

本発明では、乳化重合の際に連鎖移動剤を添加し、トルエン不溶の重合体であるゲルの含有率や、ポリクロロプレンの分子量を調節することができる。連鎖移動剤の種類は特に限定されるものではなく、通常クロロプレンの乳化重合に使用されるものが使用でき、例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等がある。

【0017】

本発明におけるポリクロロプレンラテックスの重合温度は特に限定されるものではないが重合反応を円滑に行うために、0~55℃の範囲が好ましく、10~50℃の範囲がより好ましい。

0℃より低い場合、水の凍結の懸念があり、55℃よりも高い場合はクロロプレンの揮発が多くなりその対策が必要になる。

【0018】

重合の開始剤としては、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物などが好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

重合温度を20℃以下に設定した場合には、亜硫酸ソーダ、硫酸第1鉄、アントラキノンβスルホン酸ソーダ、ロンガリット、アスコルビン酸、ホルムアミジンスルフィン酸等を併用して、所謂レドックス開始剤として使用した方が重合が円滑に進む場合も多い。

【0019】

本発明のポリクロロprenラテックスの最終重合率は、特に限定されるものではなく、任意に調節することができる。その際には重合停止剤（重合禁止剤）により重合を停止すれば良い。重合停止剤は特に限定されるものでなく、例えば、2, 6-tert-ブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジン、ヒドロキシアミン等、一般的な重合停止剤が使用できる。

その際、未反応のモノマーは脱モノマー操作によって除去されるが、その方法は特に限定されるものではない。

【0020】

また、本発明のポリクロロprenラテックス組成物の固形分は特に限定されるものではなく、濃縮あるいは、水等の添加により希釈することで、固形分濃度を必要な濃度に制御することができる。

接着剤としての使用を考慮すると、乾燥速度の点から、固形分濃度45質量%以上が好ましく、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは55質量%以上である。ただし、固形分75質量%以上にすると実用上、安定性が損なわれる可能性があるため好ましくない。特に本発明のラテックス組成物は、これまでのノニオン型ラテックスに比べ低粘度であるが故に高固形分化が容易である点がメリットであり、濃縮による高固形分化を行うことが好ましい。

この際の濃縮の方法としては、減圧濃縮などがあるが、特に限定されるものではない。一般的には、脱モノマーから濃縮まで、減圧下加熱して連続的に行うのが経済的である。

【0021】

本発明におけるポリクロロprenラテックスの構造は、特に限定されるものではないが、重合温度、重合開始剤、連鎖移動剤、重合停止剤、最終重合率、脱モノマー、濃縮条件等を適切に選定、制御することで、固形分濃度、トルエン可溶部の分子量、トルエン不溶分（ゲル含有量）等を調整することが可能である。

初期接着力を重視する場合には、ポリクロロprenラテックス中の（共）重合体のゲル含有量を3～30質量%に調整することが好ましく、耐熱接着強度を重視する場合にはゲル含有量を30～70質量%に調整することが好ましい。

【0022】

本発明のポリクロロprenラテックスにおいて、クロロprenと共重合可能な単量体として不飽和カルボン酸を用いた場合、重合直後のラテックスは酸性であるが、pH調整剤等で調整することができる。pHは、ラテックスの安定性から考えて6～9の範囲に調整することが好ましい。

pH調整剤としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、りん酸3ナトリウム、りん酸水素2ナトリウム、りん酸3カリウム、りん酸水素2カリウム、クエン酸3カリウム、クエン酸水素2カリウム、クエン酸3ナトリウム、クエン酸水素2ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、4硼酸ナトリウム等の無機塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムやジエタノールアミン等の塩基性物質を挙げることができる。

pH調整剤の添加方法は特に制限を受けるものではなく、pH調整剤を直接または水で任意の割合に希釈して添加することができる。

【0023】

本発明のポリクロロprenラテックス組成物を水系接着剤として用いる場合には、初期接着力、耐水接着力、粘着保持時間等の特性をより実用的にバランスするために、粘着付与樹脂を添加することが好ましい。

水系接着剤に粘着付与樹脂を配合する場合、その種類は特に限定されるものではないが、具体的には、ロジン樹脂、ロジン酸エステル樹脂、重合ロジン樹脂、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C5留分系石油樹脂、C9留分系石油樹脂、C5/C9留分系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などが挙げられる。十分な初期接着力を得るためには、軟化点温度が50～160℃の樹脂が好ましい。これらの中では、テルペンフェノール樹脂やロジン酸エステル樹脂のエマルジョンが初期強度や耐水性の観点から特に好ましい。

【0024】

粘着付与樹脂の添加方法は特に限定されるものではないが、プライマー中に樹脂を均一に分散させるために、水性エマルジョンとしてから添加することが好ましい。

さらに粘着付与樹脂の水性エマルジョンの製法には、トルエン等の有機溶剤に溶解させたものを乳化剤を用いて水中に乳化／分散させた後、有機溶剤を減圧しながら加熱して取り除く方法と、微粒子に粉碎して乳化／分散させる方法などがあるが、より微粒子のエマルジョンを作製できる方法が好ましい。

粘着付与樹脂の添加量（固形分換算）は、ポリクロロプレンラテックスの固形分100質量部に対して、10～100質量部が好ましく、更に好ましくは20～70質量部である。10質量部未満では初期接着力等の接着特性が十分に改善されない場合があり、100質量部を超えると耐熱強度等の接着特性が不足となる可能性が高い。

【0025】

本発明のポリクロロプレンラテックス組成物には、上述した以外にも、要求性能に合わせて、増粘剤、金属酸化物、充填剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、加硫剤、加硫促進剤、消泡剤等を任意に添加することができる。

また、ポリイソシアネート化合物等からなる硬化剤との組合せで2液型接着剤としても使用し得る。

【0026】

本発明のラテックス組成物に用いる金属酸化物としては酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄等を例示することが出来るがこれらに限定されるものではない。酸化亜鉛、酸化チタンの使用が接着物性の点から好ましく、特に酸化亜鉛の使用が好ましい。特に不飽和カルボン酸を共重合したラテックスの場合には、酸化亜鉛を使用することで耐熱強度が向上することから、酸化亜鉛の使用が推奨される。

金属酸化物の添加量は、ポリクロロプレンラテックスの固形分100質量部に対し0.2～6質量部が好ましく、より好ましくは0.5～5質量部である。0.2質量部未満では接着特性の改良効果が不十分な場合があり、6質量部を超えると粘着性が損なわれる可能性がある。

【0027】

本発明のラテックス組成物からなる接着剤の用途は特に限定されるものではなく、セメント、モルタル、スレート、布類、木材、合成ゴム素材、ポリウレタン系素材、ポリ塩化ビニル系素材、ポリオレフィン系素材等の種々の材料を接着する際に好適に使用できる。

【実施例】

【0028】

以下、実施例及び比較例により本発明の効果を詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を限定されるものではない。なお、以下の説明において特に断りのない限り部および％は質量基準で表す。

【0029】

[実施例1]

内容積3リットルの反応器を用いて、窒素雰囲気中で、水95部にPVA（PVA 203：クラレ社製）3.5部とノニオン型乳化剤（サーフィノール485：日信化学工業社製）0.5部を60℃で溶解させた。このPVA／ノニオン型乳化剤水溶液を室温近くまで冷却した後、クロロプレン単量体97部、メタクリル酸3部、オクチルメルカプタン

0. 3部を加えた。これを45℃に保持しながら亜硫酸ナトリウムと過硫酸カリウムを開始剤として用い重合した。重合は重合熱の発生が無くなってから更に1時間放置し重合の終点とした。得られたポリクロロブレンラテックスに20%ジエタノールアミン水溶液を添加してpHを7に調製し、減圧加熱により濃縮し、固形分を55%に調製した。

【0030】

[ラテックス粘度の測定]

実施例1で得られたラテックスを25℃に調整し、ブルックフィールド粘度計により30rpmでの粘度を測定した。結果は、表1にまとめて示した。

【0031】

[接着剤組成物の製造]

実施例1で得られたポリクロロブレンラテックス100部、粘着付与樹脂エマルジョン（荒川化学工業社製タマノールE-100）30部、及び酸化亜鉛分散体（大崎工業社製AZ-SW）1部を何れも固形分換算比率で混合、スリーワンモータで攪拌混合し、接着剤組成物を調製した。

【0032】

[スプレー試験]

得られた接着剤組成物を用いてスプレー塗布の試験を行った。スプレー塗布の評価は、接着剤の塗布量、接着剤塗布の均一性等によって行った。結果は表1にまとめて表示した。

【0033】

[刷毛塗り試験]

次に得られた接着剤組成物を用いて刷毛塗りによる接着試験を行った。

帆布（25×150mm）2枚各々に、300g（固形分）/m²の接着剤組成物を刷毛で塗布し、80℃雰囲気下9分間乾燥した後、室温で1分放置後に塗布面を貼り合わせ、ハンドローラーで圧縮した。

【0034】

[初期剥離強度]

貼り合わせた帆布を10分間放置後、引張り試験機を用い、引張り速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

【0035】

[常態剥離強度]

貼り合わせた帆布を7日間放置後、引張り試験機を用い、引張り速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

【0036】

[耐水強度]

貼り合わせた帆布を7日間放置後、水中に2日間浸漬した。取り出した帆布は表面の水分を拭き取った後、直ちに引張り試験機を用い、引張り速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

【比較例】

【0037】

実施例1でPVA3.5部とノニオン型乳化剤0.5部を用いたのに対し、PVA4.0部のみとした以外は同様に実験を行った。得られた結果は、表1にまとめた。

【0038】

実施例と比較例の結果をまとめて表1に示した。表1から判る通り、実施例はスプレー塗布も可能であり塗布方法の制限が無いのに対し、比較例は粘度が高過ぎる故にスプレー塗布は困難である。

また接着特性についても、実施例は低粘度であっても比較例と遜色ない強度を示しており、耐水性については寧ろ優れる結果となっている。

【0039】

【表 1】

	実施例	比較例
乳化／分散剤 [質量部] PVA 203 サーフィノール 485	3.5 0.5	4.0 -
ラテックス物性 固形分 [%] 粘度 [mPa・s]	55% 830	55% 2,200
スプレー試験 評価	良好	不良
刷毛塗り試験 初期強度 [N/mm] 常態強度 [N/mm] 耐水強度 [N/mm]	5.6 4.6 1.14	5.6 4.6 0.94

【産業上の利用可能性】

【0040】

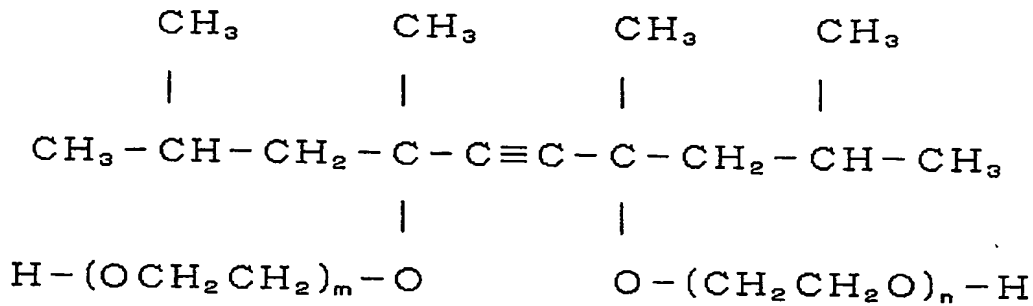
実施例と比較例の比較より、本発明によって得られたポリクロロプレンラテックスは、これまでのPVAだけを用いて乳化重合したノニオン型ポリクロロプレンラテックスに比べ低粘度であることが判る。そのため、塗工方法の制限も無く、また高固形分化も可能である。したがって、水系接着剤の原料として非常に好適に用いることが可能である。

【書類名】要約書

【課題】 ポリビニルアルコールを乳化／分散剤として用いたノニオン型ポリクロロブレンラテックスは従来より化学的、機械的安定性が良いことが知られていたが、高粘度であるが故に塗工方法に制限がある、高固形分化が困難である等の問題点があった。

【解決手段】 クロロブレン単独または、クロロブレン及びクロロブレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールと一般式（化4）で表されるノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することによって、低粘度で高固形分化が可能なポリクロロブレンラテックス組成物を得ることが出来る。

【化4】



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 2 1 1 3 5
受付番号	5 0 4 0 0 6 4 9 8 6 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 4 月 1 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成16年 4月16日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 1 2 1 1 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 9 6]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2 0 0 0 年 1 2 月 4 日
住所変更
東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号
電気化学工業株式会社